

2/7/1
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010191054 **Image available**

WPI Acc No: 95-092308/199513

Fire-resistant, stress cracking-resistant polycarbonate-ABS moulding materials - contain aromatic polycarbonate, polyvinyl copolymer, graft copolymer, mixt. of mono- and oligomeric phosphate(s), and fluorinated polyolefin

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: ALBERTS H; ECKEL T; OELLER M; WITTMANN D

Number of Countries: 008 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 640655	A2	19950301	EP 94112738	A	19940816	C08L-069/00	199513 B
DE 4328656	A1	19950302	DE 4328656	A	19930826	C08L-069/00	199514
JP 7082466	A	19950328	JP 94218330	A	19940822	C08L-069/00	199521
EP 640655	A3	19950524	EP 94112738	A	19940816	C08L-069/00	199546
US 5672645	A	19970930	US 94290544	A	19940815	C08K-005/523	199745
			US 95516899	A	19950818		
			US 96764747	A	19961212		

Priority Applications (No Type Date): DE 4328656 A 19930826

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 174493; EP 363608; EP 491986; EP 594021; JP 59202240

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

EP 640655	A2	G	13			
-----------	----	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL

JP 7082466	A		11			
------------	---	--	----	--	--	--

US 5672645	A		8	Cont of	US 94290544	
				Cont of	US 95516899	

Abstract (Basic): EP 640655 A

Fire-resistant thermoplastic moulding materials contain (A) 40-98 pts. wt. aromatic polycarbonate, (B) 3-50 pts. wt. vinyl copolymer, (C) 0.5-40 pts. wt. graft copolymer, (D) 0.5-20 pts. wt. of a mixt. of (D1) 10-90 wt.% mono-phosphorus cpd. of formula (I) and (D2) 90-10 wt.% oligomeric phosphorus cpd. (II), and (E) 0.05-5 pts. wt. fluorinated polyolefin with a mean particle dia. of 0.05-1000µm, a density of 1.2-2.3 g/cm³ and a F content of 65-76 wt.%. In (I), R1-R3 = opt. halogenated 1-8C alkyl, 6-20C aryl or 7-12C aralkyl; m, n = 0 or 1; R4-R7 = 1-8C alkyl, 5-6C cycloalkyl, 6-10C aryl or 7-12C aralkyl; n = 1-5; X = mono- or poly-nuclear 6-30C arylene.

Pref. amt. of polycarbonate (A) is 50-95 pts. wt.. (C) is obtd. by graft copolymerisation of 5-95 pts. wt. of a mixt. of 50-95 pts. wt. styrene, alpha-methylstyrene, halogen- or alkyl-ring-substd. styrene and/or (1-8C alkyl) (meth)acrylate and 5-50 pts. wt. (meth)acrylonitrile, (1-8C alkyl) (meth)acrylate, maleic anhydride and/or (1-4C alkyl)- or phenyl-N-substd. maleimide, on 5-95 pts. wt. rubber with a Tg of below -10deg.C, pref. a diene, acrylate, silicone or EPDM rubber. (D) is a synergistic mixt. of 12-40 wt.% (D1), pref.

ADVANTAGE - Provides fire-resistant polycarbonate-ABS moulding materials with excellent stress cracking resistance and high impact strength, which are partic. useful for the prodn. of thin walled



Flame resistant, thermoplastic moulding compounds containing A) 40 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate; B) 3 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer prepared from B.1) 50 to 98 parts by weight of styrene, alpha -methylstyrene, ring-substituted styrenes, 1-8C alkyl methacrylates, 1-8C alkyl acrylates or mixtures thereof and B.2) 50 to 2 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, 1-8C alkyl methacrylates, 1-8C alkyl acrylates, maleic anhydride, N-substituted maleimides and mixtures thereof; C) 0.5 to 40 parts by weight of a graft polymer prepared from C.1) 5 to 95 parts by weight of a mixture of C.1.1) 50 to 95 parts by weight of styrene, alpha -methylstyrene, halogen or methyl ring-substituted styrene, 1-8C alkyl methacrylate 1-8C alkyl acrylate, or mixtures of these compounds and C.1.2) 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, 1-8C alkyl methacrylates, C1-C8 alkyl acrylate, maleic anhydride, 1-4C alkyl or phenyl N-substituted maleimides or mixtures of these compounds on C.2) 5 to 95 parts by weight of a polymer with a glass transition temperature of below -10 deg. C. D) 0.5 to 20 parts by weight of a mixture of D.1) 14 to 40 wt. %, related to D), of a monophosphorus compound of the formula $R1(O)nPO(O)nR3(O)nR2$ (I), in which R1, R2 and R3 are independently phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl or pentabromophenyl n means 1 and D.2) 86 to 60 wt. %, related to D), of an oligomeric phosphorus compound of the formula $R4-(O)n-PO(O)nR5-[O-X-O-PO(O)nR6]y-(O)n-R7$ (II), in which R4, R5, R6, R7 are independently cresyl, phenyl xylenyl, propylphenyl or butylphenyl, or brominated or chlorinated derivatives thereof, n means 1, y has an average value of between 1 and 2, and x means a residue derived from resorcinol or hydroquinone, and E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm³ and a fluorine content of 65 to 76 wt. %.

Dwg.0/0

Derwent Class: A13; A23; E11

International Patent Class (Main): C08K-005/523; C08L-069/00

International Patent Class (Additional): B29C-045/00; B29C-051/08;

C08K-005/51; C08L-025/00; C08L-027/12; C08L-033/06; C08L-051/00;

H01B-003/42; C08L-025-02; C08L-027-12; C08L-051-04; C08L-069/00;

C08L-085-02

?





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 640 655 A2**



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG



Anmeldenummer: **94112738.3**



Int. Cl.⁸ **C08L 69/00, C08K 5/51,**
(C08L69 00,25:02,51:04,27:12,
85:02)



Anmeldetag: **16.08.94**



Priorität: **26.08.93 DE 4328656**



Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.95 Patentblatt 95/09



Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL



Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)



Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**

Pfauenstrasse 51

D-41540 Dormagen (DE)

Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**

Wolfskaul 4

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: **Öller, Manfred, Dr.**

Ringofenweg 60

D-47809 Krefeld (DE)

Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr.**

Schulstrasse 1a

D-51519 Odenthal (DE)



Flammwidrige, spannungsrisssbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.



Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend

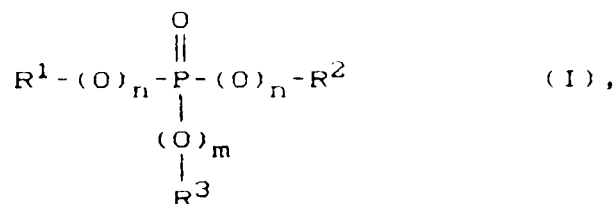
A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats.

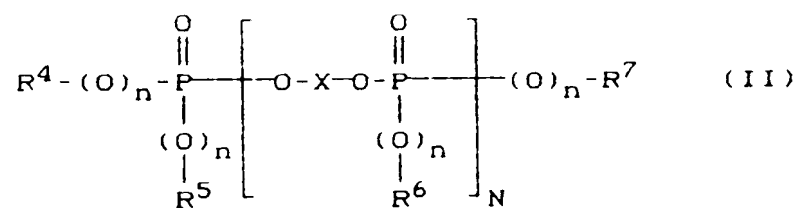
B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats.

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)





E) 0.05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0.05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1.2 bis 2.3 g cm^{-3} und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung in der Spannungsrißbeständigkeit wesentlich verbessert sind.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfropfcopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können Defizite bei der Spannungsrißbeständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammenschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z.B. dem Verarbeitungsprozess gegenüber.

Diphosphate sind als Flammenschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammenschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats in Verbindung mit Polyalkylterephthalaten zu Polycarbonat-Formmassen.

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfcopolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen mit ausgezeichneter Spannungsrißbeständigkeit herstellen lassen, wenn eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung zugesetzt wird. Eine besonders hohe Spannungsrißbeständigkeit wird erreicht, wenn das Gewichtsverhältnis von Monophosphorverbindung zu oligomerer Phosphorverbindung im Bereich 90:10 bis 10:90 liegt. Diese Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungstemperaturen und -Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus

A) 40 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile, eines Vinyl-Copolymerisats aus

B.1) 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, C₁-C₄-Alkylacrylaten oder Mischungen daraus und

B.2) 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₃-Alkylmethacrylaten, C₁-C₃-Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleinimiden und Mischungen daraus,

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-Teilen eines Phosphopolymerisats,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)

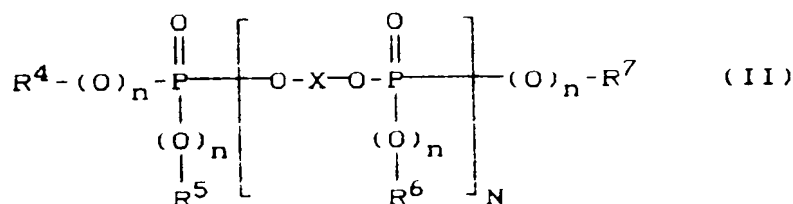


R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₂-C₆-Aralkyl

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

D 2) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₂-C₆-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

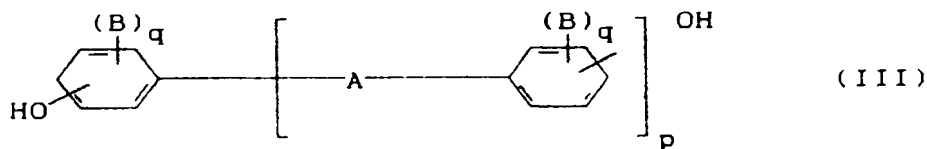
und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g cm⁻³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Die Summe aller Gewichtsteile A + B + C + D + E ergibt 100.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)



worin

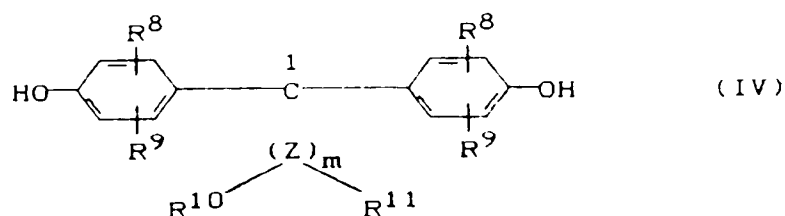
A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₆-C₁₀-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂-,

B Chlor, Brom

q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV).



worin

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_1 - C_6 -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^{10} und R^{11} für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^{10} und R^{11} gleichzeitig Alkyl bedeuten

Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan

Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472 2 (Le A 23 654), wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (III) und oder (IV).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (M_w , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summe von Di bis bis zu 3,2, 3,5, 4, 4,4, 4,4,4

Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-Copolymerisate gemäß Komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituierten Styrolen C₁-C₃-Alkylmethacrylat, C₁-C₃-Alkylacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₃-Alkylmethacrylat, C₁-C₃-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem Maleinimid (B.2).

C₁-C₃-Alkylacrylate bzw. C₁-C₃-Alkylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

Thermoplastische Copolymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente B können bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukte entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat B bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation nicht mit ein.

Die Copolymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Die thermoplastischen Copolymerisate B enthalten 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B 1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B 2.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w - (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungsmittelpolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt zwischen 5 und 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel M_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25 °C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Anstelle von Styrol können die Vinylcopolymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol, und andere substituierte Styrole wie α -Methylstyrol enthalten.

Komponente C

Die Pfropfpolymerisate C) umfassen z.B. Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14.1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393 - 406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C) umfassen Pfropfpolymerisate aus:

C.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₃-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₃-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C₁-C₃-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₃-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C 2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-%-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C) sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien-Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke, d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen, gepfropfte Polybutadiene, Butadien-Styrol- oder Butadien-Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C) sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate C) sind Pfropfpolymerisate, die durch Pfropfreaktion von I, 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35, Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II, 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pfropfgrundlage erhältlich sind.

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{m} des Pfropfpolymerisats c) 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm , betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pfropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten C) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{m} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate C) sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

(a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C), Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und

(b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C), mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester, Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₄-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt werden.

Die Polymerisate C) können auch als Pfropfpolymerisate aus einem Butadien-Polymerisat, das mit einem oder mehreren Monomeren, die eine oder mehrere polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, gepfropft ist, verstanden werden. Die Monomeren können auch Tri-, Tetra-, penta- oder hexamere Di-, Tri- oder Tetraacrylate sein.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und Butylenglykoldimethacrylat, sowie andere vernetzende Monomere, die in der Polymerliteratur bekannt sind.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacrylylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Ppropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C-C-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

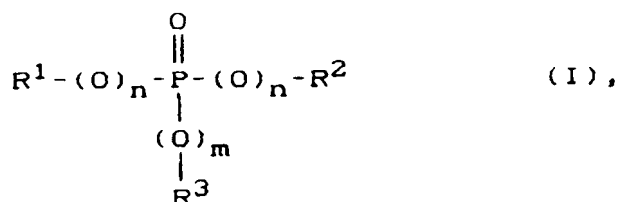
Weitere geeignete Ppropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat E) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Ppropfpolymerisat C) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2). Komponente D.1) stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar



in der Formel bedeuten

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

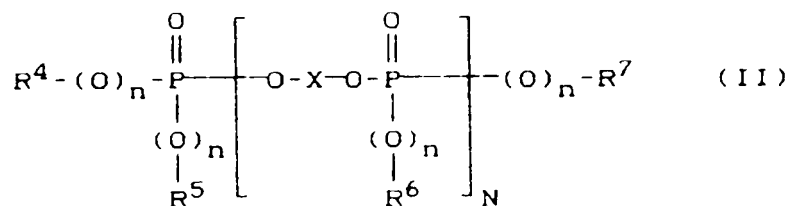
m 0 oder 1 und

n 0 oder 1.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.1) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12 I, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^3 umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Chlor und oder Brom substituiertes Phenyl.

Bevorzugte Phosphorverbindungen D.1) (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente D.2) stellt eine oligomere Phosphorverbindung der Formel (II) dar.



In der Formel bedeuten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Cycloalkyl, C_1 - C_3 -Aryl oder C_7 - C_9 -Aralkyl, bevorzugt sind C_1 - C_3 -Aryl oder C_7 - C_9 -Aralkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochiron oder auch die chlorierten oder bromierten Derivate davon.

n in der Formel (II) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N kann Werte zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2 einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D.2) können auch Mischungen verschiedener oligomerer Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise 1 und 2.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus D.1) und D.2). Die Mengenverhältnisse von D.1) und D.2) sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% D.1) und 90 bis 10 Gew.-% D.2) (jeweils bezogen auf D)). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% D.1) und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% D.2).

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76, Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen- und Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl und Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 - 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 - 1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 - 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugten fluorierten Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , in der Regel Dichte von 1,2

Zur Herstellung einer kagarierten Mischung aus C) und E) wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pflanzpolymerisates C) mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2 μm , insbesondere 0,1 bis 0,6 μm , mit einem hochviskosen Fluorpolymerisat E) (Tetrafluorethylenpolymerisat E) in einem Verhältnis von

Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pfpolymerisate C) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C) schließt den Anteil des Pfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E) bei 95,5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, insbesondere von 50 bis 100 °C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200 °C, bevorzugt 70 bis 100 °C getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleierungsmitteln sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200 °C bis 330 °C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleierungsmitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel und oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330 °C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente C eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20 °C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele

Komponente A

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in Methylchlorid bei 25 °C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

Styrol Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20 °C).

Komponente C

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_p = 0.4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente D

D.1) Triphenylphosphat (Dislamoll® TP der Firma Bayer AG)

D.2) m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyroxflex RDP der Firma Akzo)

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß C) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0.05 und 0.5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Lateilchendurchmesser von 0.4 μm .

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C) vermischt und mit 1.8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95 °C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 - (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100 °C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis E erfolgte auf einem 3-I-Innenkneten. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260 °C hergestellt.

Das Spannungsrißverhalten wurde an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm, Masstemperatur 260 °C untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 2.4 %) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Vergleichsbeispiele 1 und 8 mit der reinen Komponente D.2) bzw. D.1) deutlich geringere Spannungsrißbeständigkeiten besitzen als die erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 7.

Tabelle

Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	Komponenten						Bruch bei $\epsilon_x = 2,4 \%$ [min]
	A	B	C	D.1	D.2	E	
	[Gew.-Teile]						
1 (Vgl.)	67	10	7,5	-	10	3,5	3,4
2	67	10	7,5	1	9	3,5	3,5
3	67	10	7,5	1,5	8,5	3,5	4,7
4	67	10	7,5	2	8	3,5	5,6
5	67	10	7,5	3	7	3,5	4,7
6	67	10	7,5	4	6	3,5	4,3
7	67	10	7,5	5	5	3,5	3,4
8 (Vgl.)	67	10	7,5	10	-	3,5	2,5

Patentansprüche

1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

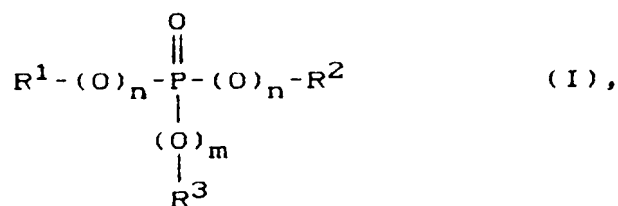
A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Ppropolymerisats,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



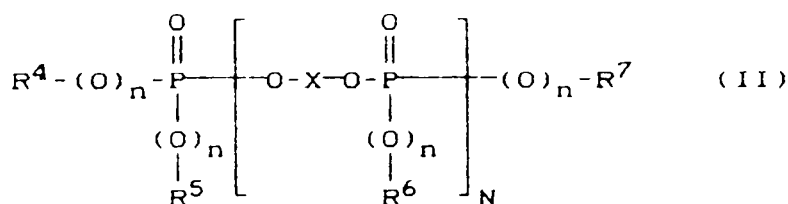
worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₃-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Aryl oder C_1 - C_6 -Aralkyl.

n unabhängig voneinander 0 oder 1.

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten.

und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g cm^{-3} und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.
3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisate C) hergestellt durch Copolymerisation von 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_8 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf 5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .
4. Formmassen gemäß Anspruch 4, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.
5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Komponente D in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2).
6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D) eine Mischung aus 12 bis 40 Gew.-% D.1) und 60 bis 88 Gew.-% D.2).
7. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.1) Triphenylphosphat
8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.2) ein oligomeres Phosphat, bei dem $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.
9. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleierungsmittel und Antistatika





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 640 655 A3**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **94112738.3**

Int. Cl.⁸ **C08L 69/00, C08K 5 51,**
(C08L69 00.25:02.51:04.27:12,
85:02)

Anmeldetag: **16.08.94**

Priorität: **26.08.93 DE 4328656**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.95 Patentblatt 95/09

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **24.05.95 Patentblatt 95/21**

Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**

Pfauenstrasse 51

D-41540 Dormagen (DE)

Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**

Wolfskaul 4

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: **Öller, Manfred, Dr.**

Ringofenweg 60

D-47809 Krefeld (DE)

Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr.**

Schulstrasse 1a

D-51519 Odenthal (DE)

Flammwidrige, spannungsrißbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.

Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend

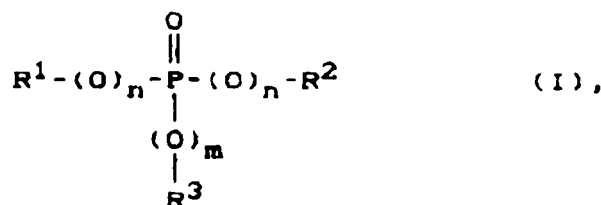
A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

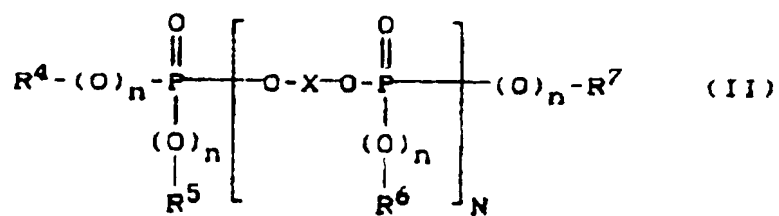
B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats

C) 0.5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats,

D) 0.5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D 1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)





E) 0,05 bis 5 Gew.-% Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g cm^{-3} und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 2738

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP-A-0 363 608 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Seite 4, Zeile 10 - Zeile 33; Ansprüche 1-14 *	1-10	C08L69/00 C08K5/51 //(C08L69/00, 25:02,51:04, 27:12,85:02)
P,A	EP-A-0 594 021 (BAYER AG) * Ansprüche 1-10 *	1-10	
D,A	DATABASE WPI Week 8726, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-002821 & JP-A-59 202 240 (DAIHACHI KAGAKU KOG KK) * Zusammenfassung *	1,2,5	
A	EP-A-0 491 986 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Ansprüche 1-3 *	1,2,5-8	
D,A	EP-A-0 174 493 (BAYER AG)		

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)

C08L
C08K

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

PROFORMA

Y : von besonderer Bedeutung, wenn betrachtet
von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

X : früheres Patentdokument, das jedoch erst zum oder
nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes
Dokument

